

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 12 月 5 日 (05.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/096663 A1

- (51) 国際特許分類: B41M 5/28, 5/34 都 北区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 続 雄司 (TSUZUKI, Yuji) [JP/JP]; 干 114-0002 東京都 北区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 木村 義英 (KIMURA, Yoshihide) [JP/JP]; 干 114-0002 東京都 北区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05055
- (22) 国際出願日: 2002 年 5 月 24 日 (24.05.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-157979 2001 年 5 月 25 日 (25.05.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 干 114-0002 東京都 北区 王子 1-4-1 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 田中 宏, 外 (TANAKA, Hiroshi et al.); 干 105-0001 東京都 港区 虎ノ門一丁目 1 9 番 1 4 号 邦楽ビル 7 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永井 共章 (NAGAI, Tomoaki) [JP/JP]; 干 114-0002 東京都 北区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 伊達 隆 (DATE, Takashi) [JP/JP]; 干 114-0002 東京
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LASER RECORDING TYPE HEAT SENSITIVE RECORDING ELEMENT

(54) 発明の名称: レーザー記録型感熱記録体

(57) Abstract: A heat sensitive recording element comprising, provided on a support, a heat sensitive recording layer containing at least a light absorbing material for absorbing a laser beam for conversion into heat, an electron donating leuco dye and an electron receiving developer; specifically, a laser recording type heat sensitive recording element which contains, as the electron donating leuco dye, a leuco dye for absorbing a visible-light-region light and a leuco dye having a main laser-absorbing wavelength of at least 600 nm, and which is excellent in laser record adaptability and scanner-readability of a recorded image.

(57) 要約:

支持体上に少なくともレーザー光を吸収して熱に変換する光吸収材料と電子供与性ロイコ染料と電子受容性顕色剤とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該電子供与性ロイコ染料として、可視光領域の光を吸収するロイコ染料と、600 nm以上の光に吸収の主波長を有するロイコ染料とを含有するレーザー記録型感熱記録体であって、レーザー記録適性および記録画像のスキナー読み取り性に優れたレーザー記録型感熱記録体の提供

WO 02/096663 A1

1

明 細 書

レーザー記録型感熱記録体

技術分野

本発明は、レーザー光の照射により画像が記録されるレーザー記録型感熱記録体に関するものである。

背景技術

現像や定着を必要としない直接記録方式の中で、電子供与性ロイコ染料と電子受容性顕色剤を発色剤とする感熱記録紙材料は、操作性、保守性が優れていることからファクシミリやプリンターに広く利用されている。しかしながら、この方式は、サーマルヘッドや発熱 IC ペンを感熱記録体に直接接触させて加熱記録するために、サーマルヘッドや発熱 IC ペンに発色溶融物質が付着して、カス付着やスティッキング等のトラブルを起こし、記録障害や記録品質を損なうという問題点があった。特に、プロッタープリンターのように記録の流れ方向に連続して線書きする場合、カス付着のトラブルを引き起こさずに連続印字することは事実上不可能である。また、サーマルヘッドによる記録方式では、画像解像度を 8 本/mm 以上に上げることは難しいとされている。

そこで、カス付着、スティッキング等のトラブルを解消し、解像度をさらに向上させる方法として、光による無接触の記録方式が提案されている。特開昭 54-4142 号公報は、支持体上にロイコ染料を主体とする感熱発色層を塗布してなる感熱記録体において、格子欠陥を持たせた金属化合物を用いることにより、この金属化合物が可視、赤外線領域の光を吸収し、熱変換することにより感熱記録が可能であることを開示している。

また、特開昭 58-209594 号公報は、0.8~2 μ m の近赤外線領

域に吸収波長を持つ近赤外線吸収剤と感熱発色材料とを少なくとも1組以上基板上に積層する光学的記録媒体を、特開昭58-94494号公報は、1種または2種以上の感熱発色材料と、 $0.7 \sim 3 \mu\text{m}$ の近赤外光に最大吸収波長を持つ1種又は2種以上の近赤外線吸収剤とを基材上に被覆した記録媒体を開示しており、これらの記録媒体への記録は、熱板および近赤外付近の波長のレーザー光によって行うことができることを開示している。

前述の特開昭58-94494号公報および特開昭58-209594号公報は、近赤外線吸収剤を感熱発色層塗料に直接添加し、塗布乾燥して光吸収性の感熱発色層を得ることを開示している。しかし、用いられる近赤外吸収剤はいずれもかなり着色しているため地色が悪く、また、近赤外線吸収剤を感熱発色層中に含有させた場合、感熱発色材料に対し減感作用が引き起こされ、十分な発色濃を得ることができない。対策として、近赤外線吸収剤を感熱発色層とは別の層中に含有させ、積層して使用することが提案されているが、多層構成とすることは製造上不利である。

一方、近年、新聞の製版システムでは、従来の印画紙の使用に代えて、レーザーで記録するドライフィルムの使用が普及しつつある。通常、新聞記事は、電子情報がまず印画紙（銀塩フィルム）に出力され、現像、定着される。次に、作成された印画紙をアルミ支持体上に感光液が塗布されたPS版（Pre-Sensitized plate）に重ね、印画紙側から光照射して印画紙上の情報をPS版に転写する。PS版は新聞を印刷するための版であり、オフセット印刷方式等により新聞が作成される。ここで、情報を印画紙に出力ー現像ー定着する工程は、現像液や定着液の温度、湿度、時間、また経時変化等の条件に影響されやすく、安定した品質の画像が得られにくい。また、暗所での作業が必要であったり、廃液や廃ガスの環境に与える悪影響など様々な問題をもっている。

さらに、例えば地方新聞の場合は、中央の大手新聞社より送られた電子情

報に基づいて印画紙を作成した後、地方独自のニュースや広告を掲載するため切り貼り作業を行い、これをスキャナーで読み取って電子情報とし、再び印画紙が作成される。校正により誤りが見付かった場合も同様に、印画紙一切り貼りによる修正－スキャナー読み取り－電子情報化－印画紙と、P S 版に至るまでに印画紙作成工程を繰り返さなければならない。

そこで、問題点の多い印画紙を用いるシステムの改善が求められ、最近、レーザー記録装置であるドライプロッターからドライフィルムに情報を記録し、ドライフィルムからP S 版を作成するシステムが開発されている。ドライフィルムとしては、例えば、感熱層中にレーザー光を吸収して光熱変換を行う染料と発色材料とを含有する特開2000-238436号公報記載のレーザー記録型感熱プルーフ等が利用できると考えられる。しかし、これら従来の記録媒体の場合、記録画像は人間が肉眼で読むことは可能なものであっても、スキャナーなど光学的読み取りの場合には高い精度を得ることは難しく、製版システムにおける印画紙代替のドライフィルムとしては、未だ十分な実用性が得られていない。

また、ドライプロッターにおいては、記録媒体はその記録層とは反対側の面を回転ドラムに張り付けさせ、回転しながら表側の記録層に記録が行われる。そのため、記録媒体がドラムに密着していないと、レーザーと記録媒体との距離が変動してレーザーの焦点がぼやけたりズレてしまい、適正な記録が得られない。さらに、新聞の製版システムに用いられる場合、筆記具によって校正できることや、取り扱い時に破損や汚れが生じないことも必要である。

上記の事情から本発明は、記録感度等のレーザー記録適性および記録画像のスキャナー読み取り性に優れるとともに、ドラムへの張り付き性、筆記性、耐擦過性に優れたレーザー記録型感熱記録体を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、支持体上に少なくともレーザー光を吸収して熱に変換する光吸収材料と電子供与性ロイコ染料と電子受容性顔色剤とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該電子供与性ロイコ染料として、可視光領域の光を吸収するロイコ染料と、600nm以上の光に吸収の主波長を有するロイコ染料とを含有するレーザー記録型感熱記録体とすることを見出し本発明に到達した。

本発明においては、記録感度が高く、かつスキャナーによる記録画像の読み取り性に優れたレーザー記録型感熱記録体が得られる。この理由は明らかではないが、次のように考えられる。スキャナーの読み取り波長は従来630nm程度であり、さらにスキャナーによっては680nm付近にも読み取り波長を持つものがある。それに対して一般的な感熱記録体の場合、用いられるロイコ染料はこの付近あるいはそれ以上の波長の吸収が弱いものが多いため、スキャナーによって記録画像を読み取ることができない。これに対し本発明は、スキャナーの読み取り波長領域に強い吸収を示すロイコ染料を含有するため、読み取り性が向上すると考えられる。さらに本発明では、理由は明確ではないが、680nm程度とより長い読み取り波長でも使用可能であり、画期的な感熱記録体となっている。おそらく、上記の性質を持つ2種類の染料の相互作用により、600nm以上の光に吸収の主波長を有するロイコ染料の吸収能が増すためではないかと考えられる。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を具体的に説明する。

本発明で用いられる光吸収材料は、記録源の光を吸収し、吸収した光を熱変換して外部にその熱を放出する物質である。そのため、記録源の光をでき

るだけ広範囲に吸収して熱変換でき、レーザーの発振波長領域（約760～1100nm）に等しいか、あるいは近接している赤外線領域の波長を有する光の吸収が特に高いものが、熱変換効率および発生する熱量の点で好ましい。また、スキャナー読み取り性を考慮すると、光吸収材料の極大吸収波長、およびレーザーの読み取り主波長は可視部以外にあることから、可視光領域での光の吸収が少ない光吸収材料が好ましい。

本発明で用いられる光吸収材料としては、近赤外線領域に主波長を有する光を吸収して熱変換する近赤外線吸収剤を使用することができる。具体的には、700～3000nmの波長領域に吸収を持つものであればよく、従来公知の特開昭54-4152号公報、特開昭58-209594号公報、特開昭58-94494号公報等に関示されている、シアニン色素、チオールニッケル錯体、スクアリリウム色素をはじめ、「近赤外吸収色素」（化学工業43, 1986年5月号）にあるニトロソ化合物およびその金属錯体、ポリメチン色素（シアニン系色素）、チオールとコバルトあるいはパラジウムとの錯体、フタロシアニン系色素、トリアリルメタン系色素、インモニウムあるいはジインモニウム系色素、ナフトキノン系色素、1,3-ジフェニルチオウレアや1,3-ジベンジルチオウレア等のチオ尿素誘導体と周期律表のIA属及びIIA属を除く原子量40以上の金属有機酸塩、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらのうち特に、チオールニッケル錯体化合物を用いることが望ましい。チオールニッケル錯体化合物は光の吸収能が強く、使用量が少なくても効率良く光熱変換を行うことができるため、地色を抑えつつ高いコントラストの感熱記録体が得られると考えられる。高い精度のスキャナー読み取り性を実現するためには、600nm以上の波長の光を照射したときの画像部と地色部との反射率の差が60%以上、さらには70%以上であることが好ましい。本発明の感熱記録体は、画像部と地色部とにおいてスキャナーの読み取

り主波長である630nmや、さらには680nm付近の長い波長でも吸収強度の差が大きく、良好なコントラストとなっている。

本発明で用いられる電子供与性ロイコ染料のうち、可視光領域の光を吸収するロイコ染料としては、各種公知の化合物が使用できる。これらは単独あるいは2種以上を混合することもでき、用途や要求される品質特性によって適宜選択される。ここで、可視光領域の光を吸収するロイコ染料とは、主に600nm付近以下の波長を吸収し、近赤外線あるいは赤外線領域に強い吸収のないロイコ染料をいい、具体例を示すと次のような化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(1) トリアリールメタン化合物

3, 3'-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド<商品名: クリスタルバイオレットラクトン、CVL>、3-(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3, 3'-ビス(2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)エテニル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド<NIR-Black>、3, 3'-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)フタリド<MGL>、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3, 3'-ビス(4-エチルカルバゾール-3-イル)-3-ジメチルアミノフタリド、3, 3'-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド<インドリルレッド>、3, 3'-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)メタン<LCV>等。

(2) ジフェニルメタン系化合物

4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-

ハロフェニル-ロイコオ-ラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオ-ラミン等。

(3) キサンテン系化合物

ローダミンB-アニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ブチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン<Green-2>、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン<TH-107>、3-ジエチルアミノ-7-(3-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン<Black-100>、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン<ODB>、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン<ODB-2>、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-イソアミル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン<S-205>、3-(N-エチル-N-トリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン<PSD-150>、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-(β -エトキシエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-(γ -クロロプロピルアミノ)フルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン<OR-55>、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン等。

(4) チアジン系化合物

ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等。

(5) スピロ系化合物

3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフトー(6'-メトキシベンゾ)スピロピラン等が挙げられる。

(6) ペンタジエン化合物

1, 1, 5, 5-テトラキス(4-ジメチルアミノフェニル)-3-メトキシ-1, 4-ペンタジエン、1, 1, 5, 5-テトラキス(4-ジメチルアミノフェニル)-1, 4-ペンタジエン等。

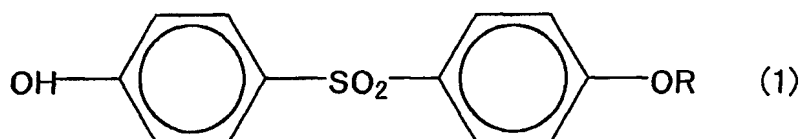
本発明では上記ロイコ染料に加えて、600nm以上の光に吸収の主波長を有するロイコ染料が使用される。特に、600~700nmの波長に強い吸収を示すものが好ましい。このようなロイコ染料としては、フルオラン系ロイコ染料及び/またはフタリド系ロイコ染料を用いることが好ましい。フルオラン系ロイコ染料の中でも、3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-(1'-N-エチル-2', 2', 4'-トリメチルピリジル)-[a]-フルオラン<H-1046>が最も好ましい。またフタリド系ロイコ染料としては、3, 3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-4-アザフタリド<GN-2>、3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フタリド]<Green-118>、3, 3'-ビス(2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)エテニル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド<NIR-Black>が好ましいが、中でも3, 3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-4-アザフタリド<GN-2>が最も好ましい。

次に、本発明で使用する電子受容性顕色剤としては、活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム等の無機酸性物質、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸ノルマルプロピル、4-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチルなどの4-ヒドロキシ安息香酸エステル類、4

ーヒドロキシフタル酸ジメチル、4ーヒドロキシフタル酸ジイソプロピル、4ーヒドロキシフタル酸ジベンジル、4ーヒドロキシフタル酸ジヘキシルなどの4ーヒドロキシフタル酸ジエステル類、フタル酸モノベンジルエステル、フタル酸モノシクロヘキシルエステル、フタル酸モノフェニルエステル、フタル酸モノメチルフェニルエステルなどのフタル酸モノエステル類、ビス(4ーヒドロキシー3ーtertーブチルー6ーメチルフェニル)スルフィド、ビス(4ーヒドロキシー2, 5ージメチルフェニル)スルフィド、ビス(4ーヒドロキシー5ーエチルー2ーメチルフェニル)スルフィドなどのビスヒドロキシフェニルスルフィド類、3, 4ービスフェノールA、1, 1ービス(4ーヒドロキシフェニル)エタン、2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン<ビスフェノールA>、ビス(4ーヒドロキシフェニル)メタン<ビスフェノールF>、2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ヘキサン、テトラメチルビスフェノールA、1, 1ービス(4ーヒドロキシフェニル)ー1ーフェニルエタン、1, 4ービス(2ー(4ーヒドロキシフェニル)プロピル)ベンゼン、1, 3ービス(2ー(4ーヒドロキシフェニル)プロピル)ベンゼン、1, 4ービス(4ーヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2'ービスー(4ーヒドロキシー3ーイソプロピルフェニル)プロパン、1, 4ービス(1ー(4ー(2ー(4ーヒドロキシフェニル)ー2ープロピル)フェニル)エチル)ベンゼンなどのビスフェノール類、4ーヒドロキシー4'ーイソプロポキシジフェニルスルホン<D-8>、4ーヒドロキシー4'ーメトキシジフェニルスルホン、4ーヒドロキシー4'ーノルマルプロポキシジフェニルスルホンなどの4ーヒドロキシフェニルアリアルスルホン類、ビス(4ーヒドロキシフェニル)スルホン<ビスフェノールS>、テトラメチルビスフェノールS、ビス(3ーエチルー4ーヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3ープロピルー4ーヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3ーイソプロピルー4ーヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3ーtert

ーブチルー4ーヒドロキシー6ーメチルフェニル)スルホン、ビス(3ークロロー4ーヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3ーブロモー4ーヒドロキシフェニル)スルホン、2ーヒドロキシフェニルー4'ーヒドロキシフェニルスルホンなどのビスヒドロキシフェニルスルホン類、4ーヒドロキシベンゼンスルホナート、4ーヒドロキシフェニルーpートリルスルホナート、4ーヒドロキシフェニルーpークロロベンゼンスルホナートなどの4ーヒドロキシフェニルアリアルスルホナート類、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸ベンジル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エチル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸ノルマルプロピル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸イソプロピル、4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸ブチルなどの4ーヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エステル類、2, 4ージヒドロキシベンゾフェノン、 α , α' ービスー(3ーメチルー4ーヒドロキシフェニル)ーmージイソプロピルベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、Nーステアリルーpーアミノフェノール、4ーヒドロキシサリチルアニリド、4, 4'ージヒドロキシジフェニルエーテル、nーブチルビス(ヒドロキシフェニル)アセテート、 α , α' , α'' ートリス(4ーヒドロキシフェニル)ー1, 3, 5ートリイソプロピルベンゼン、没食子酸ステアリル、4, 4'ーチオビス(6ーtertーブチルーmークレゾール)、2, 2ービス(3ーアリルー4ーヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4ーヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4ーヒドロキシー3ーメチルフェニル)サルファイド、pーtertーブチルフェノール、pーフェニルフェノール、pーベンジルフェノール、1ーナフトール、2ーナフトール等のフェノール性化合物、N, N'ージーmークロロフェニルチオウレア等のチオ尿素化合物、安息香酸、pーtertーブチル安息香酸、トリクロロ安息香酸、3ーsecーブチルー4ーヒドロキシ安息香酸、3ーシクロヘキシルー4ーヒドロキシ安息香酸、3, 5ージメチルー

4-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-tert-ブチルサリチル酸、4-(2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ)サリチル酸、4-(3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ)サリチル酸、5-(p-(2-(p-メトキシフェノキシ)エトキシ)クミル)サリチル酸等の芳香族カルボン酸、およびこれら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケル等の多価金属との塩、さらにはチオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テレフタルアルデヒド酸と他の芳香族カルボン酸との複合亜鉛塩等の有機酸性物質等が挙げられる。これらは2種以上を混合しても良い。これら中でも特に、下記一般式(1)で表される4-ヒドロキシフェニルアリールスルホン類が好ましく、さらに4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンが最も好ましい。



(式中、Rは炭素数1～4のアルキル基を示す。)

680nm付近に吸収を持つロイコ染料のうち、3,6,6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9,3'-フタリド]<Green-118>、3,3'-ビス(2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)エテニル)-4,5,6,7-テトラクロロフタリド<NIR-Black>等は、例えば、顕色剤として4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン等の4-ヒドロキシフェニルアリールスルホン類を使用すると、これらの染料よりも可視光領域の光を吸収する染料が優先的に発色する傾向があり、記録画像のスキャナー読み取り性が若干低下することがある。

これに対し、本発明において600～700nmの波長の光を吸収するロイコ染料として、3-(N-ポートリル-N-エチルアミノ)-(1'-N-エチル-2', 2', 4'-トリメチルピリジル)-[a]-フルオラン<H-1046>、3,3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-4-アザフタリド<GN-2>を用いるとこのような問題がなく、これらはより好ましく使用することができる。また、併せて、可視光領域の光を吸収するロイコ染料として3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン<ODB-2>を用いると、品質性能の良好な感熱記録体を得られより好ましい。

また、本発明において、上記の電子供与性ロイコ染料および電子受容性顕色剤は、その平均粒径が3μmを超えないように微粒化し用いることが有効である。好ましくは1μm以下、さらには0.5μm以下が好ましい。本発明の感熱記録体は、スポット径の幅でレーザー光が照射されると、照射部直下に存在する光吸収材料が光を吸収して熱変換する。この熱を利用して、光吸収材料の周囲に存在する電子供与性ロイコ染料と電子受容性顕色剤とが発色反応を起こし画像が得られるが、これらの粒径が大きい場合、当然ドット径も大きくなり、また熱伝達が緩慢になるため、ドット径の太りやにじみが発生しやすくなると考えられる。一方、これらの粒径が小さければ、発色反応は瞬時に行われ、均一なトッドが効率良く得られるとともに、小さいドット径の集まりからなる良好な画像が得られると考えられる。

大きいドットの集まりからなる記録画像の場合、小さいドットの集まりに比べ、細線の両側が凸凹したり、ドットとドットとの隙間が広く、肉眼での読み取りには十分であるものの、光学的読み取りの場合には精度の低下を招きやすいと考えられる。本発明においては、スキャナー読み取りに適した鮮明な印字や線描が得られように、ドット径は光源であるレーザー光のスポット径とほとんど同じで、かつ均一なドット径であるように、レーザー光のス

ポット径に対し記録されたドット径が±5%以内の大きさであることが望ましい。

また、光源であるレーザー光の出力パワーも、ドット径に影響を与えるものであり、パワーが強すぎると光吸収材料による発熱量が増大して、ドット太りやにじみの原因となる。弱すぎると、ドット径も小さくなりすぎて再現性が低下すると考えられる。本発明においては、出力パワーが300～600 mWであることが望ましい。

通常感熱記録体においては、感度向上を目的として増感剤が使用される。本発明の感熱記録体においても、目的に応じて感熱記録層中に増感剤を添加することができる。以下にその具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではなく、またこれらを2種類以上混合して使用しても良い。

ステアリン酸アミド、メトキシカルボニル-N-ステアリン酸ベンズアミド、N-ベンゾイルステアリン酸アミド、N-エイコサン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、メチロールアミド、N-メチロールステアリン酸アミド、テレフタル酸ジベンジル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジオクチル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、1-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸フェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸-ジ-p-メチルベンジル、シュウ酸-ジ-p-クロロベンジル、2-ナフチルベンジルエーテル、m-ターフェニル、p-ベンジルビフェニル、1,2-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン<PMB-2>、トリルビフェニルエーテル、ジ(p-メトキシフェノキシエチル)エーテル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-メトキシフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-クロロフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(2-メチルフェノキシ)エタン、p-メチルチオフェニルベンジルエーテル、1,4-ジ(フェニルチ

オ) ブタン、p-アセトトルイジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トルイジン、ジ(-ビフェニルエトキシ)ベンゼン、p-ジ(ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1-イソプロピルフェニル-2-フェニルエタン等が例示される。これらの増感剤は、通常、電子供与性ロイコ染料1重量部に対して0.1~10重量部が使用される。

また、本発明の感熱記録体には、保存時の安定化のために保存安定剤を使用することができる。該保存安定剤の具体例としては、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4, 4'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、2, 2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)などのヒンダードフェノール化合物、4-ベンジロキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、ナトリウム 2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート等が挙げられ、これらの保存安定剤は、通常電子供与性ロイコ染料1重量部に対して0.1~10重量部が使用される。

本発明の感熱記録体において、使用されるバインダーの具体例としては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、スチレン-無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、エチレン-無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、スチレン-アクリル酸共重合体アルカリ塩などの水溶性バインダー、スチレン-ブタジエン共重合

体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル-ブタジエン共重合体などのラテックス類、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂、ポリウレタン樹脂などの水分散性バインダーなどが挙げられる。これらのバインダーは、少なくともその一種類が感熱記録層、オーバーコート層、中間層、アンダーコート層、またはバックコート層の全固形量に対して15～80重量%の範囲で使用される。

また、填料としては、活性白土、クレー、焼成クレー、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウムなどの無機填料、尿素-ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂などの有機填料などが利用される。

さらに、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどの分散剤、界面活性剤、消泡剤、蛍光増白剤、耐水化剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などが所望に応じて利用される。

本発明の感熱記録体における支持体としては、上質紙、中質紙、再生紙、コート紙等の紙が主として利用されるが、各種の不織布、プラスチックフィルム、合成紙、金属箔等あるいはこれらを組み合わせた複合シートなどが任意に用いられる。

さらに、保存性を高める目的で高分子物質等のオーバーコート層を感熱記録層上に設けたり、発色感度を高める目的で填料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱記録層下に設けることもできる。感熱記録層とオーバーコート層との間に中間層を設けてもよい。

感熱記録層の上にオーバーコート層を、さらに支持体の裏面にバックコート層を設けることは、本発明上非常に有用である。これらは、ドライプロッターのドラムへの張り付き性、筆記性、耐擦過性の向上に寄与し、また感熱記録層の強度を高めることに役立つと考えられる。特にドラム張り付き性は

重要な性質であって、本発明では感熱記録体とドラムとの密着性が高まることにより、レーザー光の焦点がズレたり距離が変動することがなく、発色ムラが生じず記録濃度が均一で、画像部と地色部とのコントラストが良好なスキナー読み取り性に優れた感熱記録体が得られる。

オーバーコート層は、記録光源の波長領域や可視光領域の光を吸収せず、感熱記録層の発色性に悪影響を及ぼさないことが必要である。オーバーコート層は、填料とバインダーとを主成分として含有することが重要であり、必要に応じてその他の助剤を添加することもできる。填料およびバインダーは、それぞれ前記した感熱記録層に使用し得るものを用いることができ、中でも填料としては水酸化アルミニウム、バインダーとしてはポリビニルアルコールが好ましい。

オーバーコート層における填料およびバインダーの含有量については、填料は、オーバーコート層の全固形分重量に対して10～90重量%程度用いられ、特に30～60重量%であることが好ましい。バインダー量は、オーバーコート層の全固形分重量から填料の使用量を引いた量以下で、オーバーコート層の全固形分重量に対して10重量%以上用いられる。填料の含有量が少なすぎると、相対的にバインダー量が多くなるため、バインダーが感熱記録層に進入して硬化し、レーザー露光時に光吸収材料とロイコ染料および顕色剤との間の熱伝達が阻害され、結果として感度低下が招かれる。また、赤鉛筆を使って校正する際の筆記性も悪化する。逆に、填料の含有量が多すぎると、バインダー量が減って表面強度が弱くなり、わずかな刺激でもオーバーコート層が剥がれてしまうなど、耐擦過性が悪化しやすい。

バックコート層もまた、填料およびバインダーを主成分として含有することが重要であり、オーバーコート層と同様の填料およびバインダーを用いることができる。バックコート層は、感熱記録体裏面の平滑性を高めたり透気性を制御して、特にドラム張り付き性の改善に寄与すると考えられる。パッ

クコート層中の填料およびバインダーは、適宜使用量を調整して含有することができる。

また、本発明においては、5000秒以上の高い透気度を有することが望ましい。ドライプロッターにおいて本発明の感熱記録体は、回転ドラムからの吸引によりその記録層とは反対側の面を回転ドラムに張り付けさせ、回転しながら表側の記録層に記録される。従って、従来用いられていた銀塩フィルムのようなものであれば吸引は容易であるが、例えば紙を支持体とする場合には、空気抜けしやすいため吸引されても張り付きにくい。この問題に対し本発明は、透気度を5000秒以上とすることにより、張り付き性の良好な感熱記録体が見出されたものである。透気度は、オーバーコート層とバックコート層の存在、これらと感熱記録層を含めた各層の塗工量や塗工層の均一性、あるいは紙支持体のパルプ配合やろ水度など、製紙分野で公知の各種方法によって調整することができる。

さらに、本発明では、紙中水分量が10%以下、好ましくは5%以下であることが望ましい。本発明の感熱記録体は、過剰のカールを防止する必要があるが、カールが激しいとドラムに張り付きにくかったり、記録中にドラムから剥がれてしまう問題が生じる。カールを防止するには、紙中水分を少なく保持し水分量の変化を抑えることが有効である。紙中水分量が多いと、ドラムへの張り付き性が低下し、良好な記録画像を得ることが難しい。紙中水分量もまた、乾燥条件、填料含有率、パルプ配合など、製紙分野で公知の各種方法によって調整することができる。

以上述べたような各種材料を用いて、本発明の感熱記録体は従来公知の方法によって製造することができる。感熱記録体の各層用塗液の調製方法については特に限定するものではなく、一般に水を分散媒体とし、光吸収材料、電子供与性ロイコ染料、および電子受容性顕色剤の他、バインダーや必要に応じて添加される填料、滑剤などを混合攪拌して調製される。ロイコ染料お

よび顕色剤は、それぞれ別々に水系でサンドグラインダー、アトライター、ボールミルなどで粉碎、分散した後、混合することによって水系の塗料を得る方法や、ロイコ染料および顕色剤のいずれかをマイクロカプセル化した後に水系の塗料を得る方法などが知られている。ロイコ染料と顕色剤との使用比率は、用いるロイコ染料や顕色剤の種類に応じて適宜選択され特に限定するものではないが、ロイコ染料1重量部に対して1～50重量部、好ましくは2～10重量部程度の顕色剤が使用される。光吸収材料は、感熱記録層全固形分の0.1～5重量%程度使用される。より好ましくは、0.5～3重量%である。本発明において光吸収材料は、予め増感剤と分散したり、溶解あるいは熔融混合して用いることにより、光吸収能が高められ効果的である。また、増感剤に分散または混合後、平均粒径3 μ m以下に微粒化するとより好ましい。増感剤としては、感熱記録層と同じものが使用可能である。

近赤外吸収剤および発色材料（ロイコ染料、顕色剤、増感剤）は平均粒径3 μ mを越えないように微粒化するのがより好ましい。その理由としては、材料を微粒化すればするだけ、発色した印字部のドット径が光源であるレーザー光のスポット径とほとんど同じで、かつ均一なドット径となり、スキャナー読み取りに適した鮮明な印字や線描が得られると考えられるからである。

感熱記録体の各層の形成方法については特に限定されず、エアークリーフコーティング、バリバーブレードコーティング、ピュアーブレードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング等を適宜選択することができ、例えば感熱記録層用塗液を支持体上に塗布、乾燥した後、さらにオーバーコート層用塗液を感熱記録層上に塗布、乾燥する等の方法で形成される。また、感熱記録層用塗液の塗布量は乾燥重量で2～12g/m²程度、好ましくは3～10g/m²程度、アンダーコート層、中間層またはオーバーコート層用塗液の塗布量は乾燥重量で、0.1～15g/m²程度、好ましくは0.5～7

g/m^2 程度の範囲で調節される。

なお、本発明の感熱記録体は必要に応じて支持体の裏面側にバックコート層を設け、保存性を一層高めることも可能である。更に、各層形成後にスーパーカレンダー掛けなどの平滑化处理等を施すことができる。

実施例

以下、この発明を具体的な実施例により詳述する。ただし本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に断らない限りそれぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

[実施例 1]

A 液（顕色剤分散液）

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン<D-8>	6.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	20.0部
水	10.0部

上記の組成物の混合液をサンドグラインダーで平均粒子径1ミクロンまで磨砕した。

B 液（光吸収材料分散液）

ビス(3,4,5,6-テトラクロロフェニル-1,2-ジチオール)	
ニッケル テトラブチルアンモニウム錯体 <三井化学製PA-1005>	1.0部
1,2-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン<PMB-2>	5.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10.0部
水	6.0部

上記の組成物の混合液をサンドグラインダーで平均粒子径1ミクロンまで磨砕した。

C液（染料分散液）

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン<ODB-2>

3.0部

10%ポリビニルアルコール水溶液

5.0部

水

2.0部

上記の組成物の混合液をサンドグラインダーで平均粒子径1ミクロンまで磨砕した。

D液（600nm以上の光を吸収するロイコ染料分散液）

3,3-ビス（4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル）-4-アザフタリド<GN-2>

1.0部

10%ポリビニルアルコール水溶液

5.0部

水

2.0部

上記の組成物の混合液をサンドグラインダーで平均粒子径1ミクロンまで磨砕した。

次いで下記の割合で分散液を混合して塗液とした。

A液 40.0部

B液 20.0部

C液 10.0部

D液 10.0部

シリカ30%分散液 30.0部

上記塗液を60g/m²の紙の片面に塗布量7.0g/m²になるように塗布乾燥して、レーザー記録型感熱記録体を作成した。

[実施例2]

実施例1の600nm以上の光を吸収するロイコ染料を、3-(N-ポートリル-N-エチルアミノ)-(1'-N-エチル-2',2',4'-トリメチルピリジル)-[a]-フルオラン<H-1046>に変えた以外は、

実施例 1 と全く同様にしてレーザー記録型感熱記録体を作成した。

[実施例 3]

実施例 1 の電子受容性顕色剤を、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン<ビスフェノール S>に変えた以外は、実施例 1 と全く同様にしてレーザー記録型感熱記録体を作成した。

[実施例 4]

実施例 1 の 600~700 nm の光を吸収するロイコ染料を、3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-фтаリド]<Green-118>に変えた以外は、実施例 1 と全く同様にしてレーザー記録型感熱記録体を作成した。

[実施例 5]

実施例 1 の 600~700 nm の光を吸収するロイコ染料を、3, 3'-ビス(2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)エテニル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロфтаリド<NIR-Black>に変えた以外は、実施例 1 と全く同様にしてレーザー記録型感熱記録体を作成した。

[実施例 6]

実施例 1 の各材料分散液の粒径を 0.5 ミクロンに変えた以外は、実施例 1 と全く同様にしてレーザー記録型感熱記録体を作成した。

[実施例 7]

実施例 1 にて作成したレーザー記録型感熱記録体に、下記のオーバーコート層およびバックコート層を設けた。

<オーバーコート層の形成>

水酸化アルミニウム 50% 分散液	10.0 部
10% ポリビニルアルコール水溶液	30.0 部
水	5.0 部

上記の組成物の混合液をサンドグラインダーで平均粒子径1ミクロンまで磨砕した。この塗液を、感熱記録層の上に塗布量 2.0 g/m^2 になるように塗布乾燥した。

<バックコート層の形成>

オーバーコート層用に作った塗液を、感熱記録層および塗布した支持体の裏面に塗布量 2.0 g/m^2 になるように塗布乾燥した。

上記のようにして、レーザー記録型感熱記録体を作成した。

[比較例1]

実施例1のD液(600nm以上の光を吸収するロイコ染料分散液)を使わずに、それ以外は実施例1と全く同様にしてレーザー記録型感熱記録体を作成した。

[比較例2]

実施例1のB液(光吸収材料分散液)を使わずに、それ以外は実施例1と全く同様にしてレーザー記録型感熱記録体を作成した。

[評価試験]

実施例1～5および比較例1～2より得られたレーザー記録型感熱記録体には、松下伝送システム製ドライプロッターGX-3700(波長830nm、レーザー出力400mW、スポット径(ビーム径)10 μm)を用いてレーザー記録を行い、印字部と地色部の濃度をマクベス濃度計RD-19で測定した。また、630nmおよび680nmの波長の光に対する印字部の反射率を測定した。反射率の値が小さいほど、地色部とのコントラストが大きいとが示される。さらに、スキャナー(読み取り波長680nm)で読み取ったときの読み取り性を、

○：良く読み取れる

×：精度が悪い(または読み取れない)

で表した。表1に結果を示す。

表 1

	マクベス濃度		印字部反射率 (%)		スキャナー 読み取り性
	印字部	地色部	630nm	680nm	
実施例 1	1.53	0.10	5.0	6.0	○
実施例 2	1.52	0.12	5.2	6.5	○
実施例 3	1.41	0.10	6.7	7.5	○
実施例 4	1.42	0.15	6.0	7.2	○
実施例 5	1.45	0.12	5.7	6.3	○
比較例 1	1.51	0.10	6.2	30.0	×
比較例 2	0.15	0.14	80.0	70.0	×

実施例 6 および比較例 1 で得られたレーザー記録型感熱記録体について、前記と同様にしてレーザー記録を行い、顕微鏡観察によりドット径を測定し、画像の均質性を、

○：細線の両端に凹凸なし

×：あり

で表した。スキャナー読み取り性も前記と同様に評価した。表 2 に結果を示す。

表 2

	印字部 マクベス濃度	ドット径 (μm)	画像の 均質性	スキャナー 読み取り性
実施例 6	1.56	10.1	○	○
比較例 1	1.51	10.6	×	×

実施例 7 および比較例 1 で得られたレーザー記録型感熱記録体について、前記と同様にしてレーザー記録を行い、かつ以下の評価試験を行った。なお、

透気度は J I S - P - 8 1 1 7 に規定される方法、紙中水分量は J I S - P - 8 1 2 7 に規定される方法に従って、それぞれ測定した。

・ドラム張り付き性 前記ドライプロッターを用いて記録されるときの様子を、

○：回転しても剥がれない

△：回転によって剥がれやすい

×：回転によってすぐ剥がれる

で表した。

・筆記性 感熱記録層を設けた側の表面に赤鉛筆で筆記したとき、

○：良く書ける

×：書きにくい

で表した。

・耐擦過性 感熱記録層を設けた側の表面を爪で引っ掻いたときの状態を、目視によって観察し、

○：傷がつかない

×：傷がつく、

で表した。

スキャナー読み取り性も前記と同様に評価した。表 3 に結果を示す。

表 3

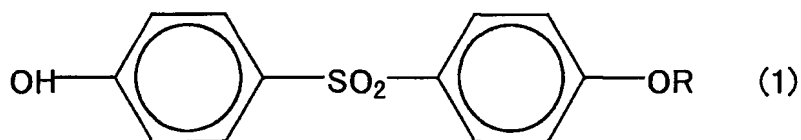
	印字部 マクベス 濃度	透気度 (秒)	紙中水分 (%)	スキャナ ー読取性	ドラム 張付性	筆記性	耐擦 過性
実施							
例 7	1. 5 7	2 0 0 0 0	7	○	○	○	○
比較							
例 1	1. 5 1	4 0 0	7	×	×	×	×

産業上の利用可能性

以上のように、本発明のレーザー記録型感熱記録体は、記録濃度が高く、かつスキャナー読み取り性にも優れたものである。従って、新聞製版等において、印画紙使用に代わる新しいシステムの記録体として利用することもでき、非常に有用である。

請求の範囲

1. 支持体上に少なくともレーザー光を吸収して熱に変換する光吸収材料と電子供与性ロイコ染料と電子受容性顕色剤とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該電子供与性ロイコ染料として、可視光領域の光を吸収するロイコ染料と、600nm以上の光に吸収の主波長を有するロイコ染料とを含有することを特徴とするレーザー記録型感熱記録体。
2. 600nm以上の光に吸収の主波長を有するロイコ染料として、3-(N-ポートリル-N-エチルアミノ)-(1'-N-エチル-2', 2', 4'-トリメチルピリジル)-[a]-フルオラン及び/または3, 3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-4-アザフタリドを含有する請求の範囲1記載の感熱記録体。
3. 電子受容性顕色剤として、下記一般式(1)で表される4-ヒロキシフェニルアリアルスルホン類の少なくとも一種を含有する請求の範囲1または2記載のレーザー記録型感熱記録体。



(式中、Rは炭素数1～4のアルキル基を示す。)

4. 光吸収材料として、チオールニッケル錯体化合物の少なくとも一種を含有する請求の範囲1、2または3記載のレーザー記録型感熱記録体。
5. 感熱記録層に含有される電子供与性ロイコ染料および電子受容性顕色剤の平均粒径が3μmを超えないことを特徴とする請求の範囲1、2、3、4または5記載のレーザー記録型感熱記録体。
6. 感熱記録層上に、填料とバインダーとを主成分として含有するオーバーコート層を設け、さらに該支持体の裏面に、填料とバインダーとを主成分として含有するバックコート層を設けることを特徴とする請求の範囲1、2、

3、4または5記載のレーザー記録型感熱記録体。

7. J I S - P - 8 1 1 7で規定される透気度が5 0 0 0秒以上である請求の範囲6記載のレーザー記録型感熱記録体。

8. J I S - P - 8 1 2 7で規定される紙中水分量が1 0 %以下である請求の範囲6または7記載のレーザー記録型感熱記録体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B41M5/28-34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B41M5/28-34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5401699 A (Kanzaki Paper Manufacturing Co., Ltd.), 28 March, 1995 (28.03.95), Claims 1, 2; example 1 & JP 6-122278 A Claims 1, 2; Par. Nos. [0025] to [0029]	1-8
Y	JP 5-169827 A (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.), 09 July, 1993 (09.07.93), Claim 1; Par. Nos. [0013], [0026], [0036], [0039], [0046] (Family: none)	1-8
Y	JP 8-175013 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), Claim 1; Par. Nos. [0002], [0018], [0064], [0068] to [0074] (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 July, 2002 (22.07.02)

Date of mailing of the international search report
06 August, 2002 (06.08.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05055

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-290667 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 05 November, 1996 (05.11.96), Full text (Family: none)	1, 4-8
Y	JP 8-324130 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 December, 1996 (10.12.96), Claims 1, 2; Par. No. [0035] (Family: none)	1, 2, 4-8
Y	US 5665675 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 09 September, 1997 (09.09.97), Full text; all drawings & EP 0693386 A & JP 8-290671 A	1-8
Y	JP 8-244355 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 24 September, 1996 (24.09.96), Par. Nos. [0058], [0059], [0086] (Family: none)	1-8
Y	JP 8-2111 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 09 January, 1996 (09.01.96), Claim 1; Par. Nos. [0043], [0044], [0073], [0074] (Family: none)	1-8
Y	JP 56-51384 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 May, 1981 (08.05.81), Claim 1; example 1 (Family: none)	7
Y	JP 5-104855 A (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.), 27 April, 1993 (27.04.93), Claim 1 (Family: none)	8
A	JP 11-78236 A (Oji Paper Co., Ltd.), 23 March, 1999 (23.03.99), Par. Nos. [0009], [0040] (Family: none)	7
A	JP 5-69669 A (Oji Paper Co., Ltd.), 23 March, 1993 (23.03.93), Par. No. [0014] (Family: none)	7
A	JP 2001-115396 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), Par. Nos. [0002], [0083] (Family: none)	8
A	JP 6-57696 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 01 March, 1994 (01.03.94), Par. Nos. [0014], [0019] (Family: none)	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/28-34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/28-34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5401699 A (Kanzaki Paper Manufacturing Co., Ltd.) 1995. 03. 28, 請求項1, 2, 実施例1 & JP 6-122278 A 請求項1, 2, 【0025】-【0029】	1-8
Y	JP 5-169827 A (神崎製紙株式会社) 1993. 07. 09, 請求項1, 【0013】, 【0026】, 【0036】, 【0039】, 【0046】 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 07. 02

国際調査報告の発送日

06.08.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美



2H

3155

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-175013 A (三菱製紙株式会社) 1996. 07. 09, 請求項1, 【0002】、【0018】 【0064】、【0068】-【0074】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 8-290667 A (新王子製紙株式会社) 1996. 11. 05, 全文 (ファミリーなし)	1, 4-8
Y	JP 8-324130 A (富士写真フイルム株式会社) 1996. 12. 10, 請求項1, 2, 【0035】 (ファミリー なし)	1, 2, 4-8
Y	US 5665675 A (Nippon Paper Indu stries Co., Ltd.) 1997. 09. 09, 全文全 図 & EP 0693386 A & JP 8-290671 A	1-8
Y	JP 8-244355 A (日本製紙株式会社) 1996. 09. 24, 【0058】、【0059】、【008 6】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 8-2111 A (日本製紙株式会社) 1996. 01. 09, 請求項1, 【0043】、【0044】、 【0073】、【0074】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 56-51384 A (株式会社リコー) 1981. 05. 08, 請求項1, 実施例1 (ファミリーなし)	7
Y	JP 5-104855 A (神崎製紙株式会社) 1993. 04. 27, 請求項1 (ファミリーなし)	8
A	JP 11-78236 A (王子製紙株式会社) 1999. 03. 23, 【0009】、【0040】 (ファミリー なし)	7
A	JP 5-69669 A (王子製紙株式会社) 1993. 03. 23, 【0014】 (ファミリーなし)	7
A	JP 2001-115396 A (三菱製紙株式会社) 2001. 04. 24, 【0002】、【0083】 (ファミリー なし)	8
A	JP 6-57696 A (三菱製紙株式会社) 1994. 03. 01, 【0014】、【0019】 (ファミリー なし)	8